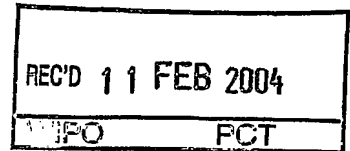


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



EP03/13168



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 59 451.1

Anmeldetag: 19. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: tesa AG, Hamburg/DE

Bezeichnung: Haftklebeartikel mit wenigstens einer Schicht aus einer thermisch leitfähigen Haftklebemasse und Verfahren zu seiner Herstellung

IPC: C 09 J 5/04

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 8. August 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

Remus

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Remus

Beschreibung

Haftklebeartikel mit wenigstens einer Schicht aus einer thermisch leitfähigen Haftklebemasse und Verfahren zu seiner Herstellung

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Haftklebeartikels, der wenigstens eine Schicht aus einer thermisch leitfähigen Haftklebemasse aufweist, sowie einen auf diese Weise erhältlichen Haftklebeartikel, insbesondere für Verklebungen auf dem Gebiet elektrischer und elektronischer Bauteile.

15

20

25

Im Zeitalter der Computerisierung werden mehr und mehr elektronische Teile verarbeitet und auch miteinander verklebt. Durch die Miniaturisierung werden ebenfalls immer höhere Anforderungen an die Haftklebemassen gestellt. So können z.T. sehr hohe Temperaturen in den elektronischen Schaltkreisen auftreten und diese Wärme muss wiederum abgeführt werden. Für diese Anwendung werden z.B. aktiv kühlende Elemente verklebt. Um einen guten Wärmeübergang zu gewährleisten, muss die Masse eine sehr gute thermische Leitfähigkeit aufweisen. Weiterhin sollte die entsprechende Haftklebemasse in einem weiten Temperaturbereich einsetzbar sein, ein geringes Ausgasungsverhalten aufweisen und sehr Alterungsstabil sein. Letztere Anforderungen werden sehr gut durch Acrylathaftklebemassen erfüllt.

30

In US 4,722,960 werden Acrylate mit Aluminiumpartikeln und einem radikalischen Initiator abgemischt und zur Verklebung eingesetzt. Bei dieser Methode wird für die Verklebung aber sehr viel Zeit benötigt, da die Monomermischung thermisch vernetzt werden muss.

In US 6,228,965 wird eine Acrylatcopolymermischung beschrieben, die wiederum mit einem Hitze-leitfähigen Material abgemischt wird. Auf diesem Weg sind ebenfalls Hitze-

leitfähige Acrylathaftklebmassen zugänglich, die sich ohne großen Anpressdruck zur Verklebung einsetzen lassen.

5 Durch die immer weiter schrumpfenden Abmessungen sowie die immer engere Bauweise der einzelnen elektronischen Bauteile werden aber immer höhere Anforderungen an das Fließverhalten der Haftklebmasse gestellt. So muss z.B. vermieden werden, dass nach der Verklebung von zwei elektronischen Bauteilen die Haftklebmasse an der Seite herausläuft und so durch Überbrückung mit anderen Schaltkreisen Fehlfunktionen verursacht. Dies kann aber z.B. durch die in US 6,228,965 beschriebenen Haftklebmassen nicht gewährleistet werden.

10 Aufgabe der Erfindung ist es daher, thermisch leitfähige Haftklebmassen, insbesondere für die Elektro- und Elektronik-Industrie zur Verfügung zu stellen, bei denen die Nachteile im Stande der Technik vermieden werden und insbesondere ein Herausquellen oder
15 Herausfließen der Haftklebmasse am Rande der Verklebung zuverlässig vermieden wird.

Gelöst wird die Aufgabe überraschend und für den Fachmann in nicht vorhersehbarer Weise durch ein Verfahren, mit dessen Hilfe anisotrope, orientierte Haftklebmassen mit
20 einem Rückschumpf von wenigstens 3 % unter Beschichtung auf einen Träger (gegebenenfalls auch einen temporären Träger, von dem die Haftklebmasse wieder abgezogen werden kann) erhalten werden, sowie durch die auf diese Weise erhältlichen zugehörigen Haftklebeartikel. Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

25 Die Lösung der Erfindungsaufgabe umfasst ein Verfahren zur Herstellung eines Haftklebeartikels für die Verklebung von elektrischen oder elektronischen Teilen, der wenigstens eine Schicht aus einer thermisch leitfähigen Haftklebmasse, d.h. einer Haftklebmasse auf Basis von Polyacrylaten und/oder Polymethacrylaten mit gegebenenfalls weiteren Co-
30 monomeren, aufweist, wobei in einem Beschichtungsverfahren durch Dehnen, Recken oder Stauchen eine wenigstens bezüglich einer Eigenschaft anisotrope Schicht aus der thermisch leitfähigen Haftklebmasse erzeugt wird, die in wenigstens einer Richtung längs der Schichtebene einen Rückschumpf von mindestens 3 % bezüglich der Längenausdehnung der Schicht, gemessen mit einer Rückschumpfmessung nach Test B am
35 freien Film, besitzt.

Anisotropie bedeutet, dass sich wenigstens eine Eigenschaft der Haftklebmasse in einer Raumrichtung innerhalb der Schicht aus der Haftklebmasse von der gleichen Eigenschaft in wenigstens einer anderen Richtung unterscheidet; d.h., anisotrope Eigenschaften sind vektoriell und nicht gleichförmig innerhalb des Materials.

Vorzugsweise besitzt die Haftklebmasse eine Orientierung wie als solches bekannt, d.h. eine Vorzugsrichtung innerhalb der Polymerstruktur.

Das Beschichtungsverfahren kann beispielsweise ein "Hotmelt"- oder Heißschmelz-Walzenbeschichtungsverfahren, ein Schmelzdüsen-beschichtungsverfahren oder ein Extrusions-Beschichtungsverfahren sein.

In alternativer Ausführungsform der Erfindung ist das Beschichtungsverfahren ein herkömmliches Beschichtungsverfahren, beispielsweise aus Lösung, bei dem anschließend an die Beschichtung ein Dehnen oder Recken durchgeführt wird, vorzugsweise auf einem dehnbaren Träger.

Die thermisch leitfähige Haftklebmasse kann mit dem Beschichtungsverfahren ein- oder doppelseitig auf einen blatt- oder bandförmigen Träger beschichtet werden, der auch ein Transfer-Band oder ein Releaseliner sein kann. Das Trägermaterial kann in einer möglichen Ausführungsform selbst thermisch leitend sein.

Erfindungsgemäß einsetzbare Haftklebmassen

Anisotrope Haftklebmassen sind als solches bekannt. Sie werden im folgenden auch als anisotrop orientierte oder einfach als „orientierte Haftklebmassen“ bezeichnet.

Anisotrop orientierte Haftklebmassen besitzen die Tendenz, sich nach einer Streckung in eine vorgegebene Richtung durch das ‚entropieelastische Verhalten‘ in den Ausgangszustand zurückzubewegen.

Im Rahmen der Erfindung werden als Haftklebmassen bevorzugt (Meth)Acrylathaftklebmassen eingesetzt, bzw. Haftklebmassen auf Polyacrylat- und/oder Polymethacry-

latbasis, d.h. mit einem wesentlichen oder überwiegenden Anteil an Polyacrylat- und/oder Polymethacrylaten einschließlich zugehöriger Derivate.

5 Die Monomere werden bevorzugt dermaßen gewählt, daß die resultierenden Polymere bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen als Haftklebmassen eingesetzt werden können, insbesondere derart, daß die resultierenden Polymere haftklebende Eigenschaften entsprechend des „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989) besitzen.

10 Die Polymere, welche für die thermisch leitfähigen Haftklebmassen mit einem Rückstellvermögen bevorzugt eingesetzt werden, lassen sich bevorzugt durch Polymerisation einer Monomermischung gewinnen, welche einen hohen bzw. überwiegenden Anteil an Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern und/oder deren freien Säuren mit der Formel $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$ besitzen, wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 und R_2 eine Alkylkette mit 1
15 - 20 C-Atomen oder H ist.

Die Molmassen M_w der eingesetzten Polyacrylate betragen bevorzugt $M_w \geq 200.000$ g/mol.

20 In einer sehr bevorzugten Weise werden Acryl- oder Methacrylmomomere eingesetzt, die aus Acryl- und Methacrylsäureester mit Alkylgruppen aus 4 bis 14 C-Atomen bestehen, bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen umfassen. Spezifische Beispiele, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, sind Methlacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Behenylacrylat, und deren verzweigten Isomere, wie z.B. Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat.

Weitere einzusetzende Verbindungsklassen sind monofunktionelle Acrylate bzw. Methacrylate von überbrückten Cycloalkylalkoholen, bestehend aus zumindestens 6 C-Atomen.

30 Die Cycloalkylalkohole können auch substituiert sein, z.B. durch C-1-6-Alkylgruppen, Halogenatomen oder Cyanogruppen. Spezifische Beispiele sind Cyclohexylmethacrylate, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylate und 3,5-Dimethyladamantylacrylat.

In einer Vorgehensweise werden Monomere eingesetzt, die polare Gruppen wie Carboxylreste, Sulfon- und Phosphonsäure, Hydroxyreste, Lactam und Lacton, N-substituiertes
35

Amid, N-substituiertes Amin, Carbamat-, Epoxy-, Thiol-, Alkoxy-, Cyanreste, Ether oder ähnliches tragen.

Moderate basische Monomere sind z.B. N,N-Dialkylsubstituierte Amide, wie z.B. N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl-lactam, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, N-Methylolmethacrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-Isopropylacrylamid, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

Weitere bevorzugte Beispiele sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Glyceridylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, Cyanoethylmethacrylat, Cyanoethylacrylat, Glycerylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, Vinyllessigsäure, Tetrahydrofurfurylacrylat, β -Acryloyloxypropionsäure, Trichloracrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Dimethylacrylsäure, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

In einer weiteren sehr bevorzugten Vorgehensweise werden als Co-Monomere Vinyl-ester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen und Heterocyclen in α -Stellung eingesetzt. Auch hier seien nicht ausschließlich einige Beispiele genannt: Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Acrylonitril.

In einer bevorzugten Vorgehensweise werden für die Polymerisation der Poly(meth)acrylat-Haftklebmasse Photoinitiatoren mit einer copolymerisierbaren Doppelbindung eingesetzt. Als Photoinitiatoren sind Norrish-I- und -II-Photoinitiatoren geeignet. Beispiele sind z.B. Benzoinacrylat und ein acyliertes Benzophenon der Fa. UCB (Ebecryl P 36®). Im Prinzip können alle dem Fachmann bekannten Photoinitiatoren copolymerisiert werden, die das Polymer über einen Radikalmechanismus unter UV-Strahlung vernetzen können. Ein Überblick über mögliche einsetzbare Photoinitiatoren die mit einer Doppelbindung funktionalisiert werden können, wird in Fouassier: „Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications“, Hanser-Verlag, München 1995, gegeben. Ergänzend wird Carroy et al. in „Chemistry and Tech-

nology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, London eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Vorgehensweise werden zu den beschriebenen Comonomeren Monomere hinzugesetzt, die eine hohe statische Glasübergangstemperatur be-
sitzen. Als Komponenten eignen sich aromatische Vinylverbindungen, wie z.B. Styrol,
wobei bevorzugt die aromatischen Kerne aus C₄- bis C₁₈-Bausteinen bestehen und auch
Heteroatome enthalten können. Besonders bevorzugte Beispiele sind 4-Vinylpyridin, N-
Vinylphthalimid, Methylstyrol, 3,4-Dimethoxystyrol, 4-Vinylbenzoesäure, Benzylacrylat,
Benzylmethacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, t-Butylphenylacrylat, t-Butyl-
phenylmethacrylat, 4-Biphenylacrylat und -methacrylat, 2-Naphthylacrylat und -meth-
acrylat sowie Mischungen aus denjenigen Monomeren, wobei diese Aufzählung nicht
abschließend ist.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in der Haftklebmasse ein Rückschumpf
von mindestens 3 % erzeugt, wobei der Rückschumpf über eine Bestimmung nach Test
B (Rückschumpfmessung im freien Film) gemessen wird. In bevorzugten Weiterent-
wicklungen werden Haftklebmassen eingesetzt, bei welchen der Rückschumpf min-
destens 30 %, sehr bevorzugten mindestens 50 % beträgt.

Die bei der Erfindung eingesetzte thermisch leitfähige Haftklebmasse enthält bevorzugt
einen Zusatz einer thermisch leitfähigen Verbindung. In einer bevorzugten Auslegung
werden daher thermisch leitfähige Füllmaterialien eingesetzt. Als Füllmaterialien eignen
sich z.B. verschiedene Metallpartikel, Keramiken, Aluminiumoxid, Aluminiumnitrid, Titan-
borid, Bornitrid, Siliziumnitrid. Es können aber auch alle weiteren dem Fachmann be-
kannten thermisch-leitfähigen Materialien zugesetzt werden.

In einer erfinderisch bevorzugten Auslegung werden dem haftklebrigen Poly(meth)acrylat
zwischen 5 und 200 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 6 und 50 Gew.-% des thermisch-
leitfähigen Materials bezogen auf das Gewicht der Haftklebmasse zugesetzt, wobei je
nach Menge und Art des Zusatzes immer die Haftklebrigkeit gewährleistet bleiben muss.

Die thermische Leitfähigkeit der Haftklebmasse sollte mindestens 0,05 W/mK betragen.
In einer bevorzugten Auslegung ist die thermische Leitfähigkeit in Orientierungsrichtung
geringer als in der Querrichtung.

Zur Weiterentwicklung können den erfinderischen Haftklebemassen Harze beigemischt sein. Als zuzusetzende klebrigmachende Harze sind ausnahmslos alle vorbekannten und in der Literatur beschriebenen Klebharze einsetzbar. Genannt seien stellvertretend die
5 Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze, deren disproportionierte, hydrierte, polymerisierte, veresterte Derivate und Salze, die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffharze, Terpenharze und Terpenphenolharze sowie C5-, C9- sowie andere Kohlenwasserstoffharze. Beliebige Kombinationen dieser und weiterer Harze können eingesetzt werden, um die Eigenschaften der resultierenden Klebmasse wunschgemäß einzustellen.
10 Im allgemeinen lassen sich alle mit dem entsprechenden Polyacrylat kompatiblen (löslichen) Harze einsetzen, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze. Auf die Darstellung des Wissensstandes im „Handbook of Pressure
15 Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, 1989) sei ausdrücklich hingewiesen.

Weiterhin können optional Weichmacher (Plastifizierungsmittel), weitere Füllstoffe (wie z. B. Fasern, Ruß, Zinkoxid, Kreide, Voll- oder Hohlglaskugeln, Mikrokugeln aus anderen
20 Materialien, Kieselsäure, Silikate), Keimbildner, Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel, z.B. in Form von primären und sekundären Antioxidantien oder in Form von Lichtschutzmitteln zugesetzt sein.

In vorteilhafter Weiterbildung der Erfindung kann die Haftklebemasse unmittelbar nach oder während der Heißschmelz-Beschichtung vernetzt werden, vorzugsweise photochemisch, wodurch der orientierte Zustand zusätzlich stabilisiert wird, so dass die Haftklebemasse auch über längere Lagerzeiten unter nicht optimalen Bedingungen praktisch keine Veränderung erfährt. Hierfür können Vernetzer und Promotoren zur Vernetzung beigemischt werden. Geeignete Vernetzer für die Elektronenstrahlvernetzung und UV-
30 Vernetzung sind beispielsweise bi- oder multifunktionelle Acrylate, bi- oder multifunktionelle Isocyanate (auch in blockierter Form) oder bi- oder multifunktionelle Epoxide.

Zu einer optionalen Vernetzung mit UV-Licht können den Polyacrylathaftklebemassen UV-absorbierende Photoinitiatoren zugesetzt werden. Nützliche Photoinitiatoren, welche
35 sehr gut zu verwenden sind, sind Benzoinether, wie z. B. Benzoinmethylether und Ben-

zoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z. B. 2,2-Diethoxyacetophenon (erhältlich als Irgacure 651® von Fa. Ciba Geigy®), 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte α -Ketole, wie z. B. 2-Methoxy-2-hydroxypropiophenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z. B. 2-Naphthyl sulfonylchlorid, und photoaktive Oxime, wie z. B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(O-ethoxycarbonyl)oxim.

Die oben erwähnten und weitere einsetzbare Photoinitiatoren und andere vom Typ Norrish I oder Norrish II können folgenden Reste enthalten: Benzophenon-, Acetophenon-, Benzil-, Benzoin-, Hydroxyalkylphenon-, Phenylcyclohexylketon-, Anthrachinon-, Trimethylbenzoylphosphinoxid-, Methylthiophenylmorpholinketon-, Aminoketon-, Azobenzoin-, Thioxanthon-, Hexarylbisimidazol-, Triazin-, oder Fluorenon, wobei jeder dieser Reste zusätzlich mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Alkyloxygruppen und/oder einer oder mehreren Aminogruppen oder Hydroxygruppen substituiert sein kann. Ein repräsentativer Überblick wird von Fouassier: „Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications“, Hanser-Verlag, München 1995, gegeben. Ergänzend kann Carroy et al. in „Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints“, Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, London herangezogen werden.

Herstellverfahren für die erfinderischen Haftklebmassen

Zur Polymerisation werden die Monomere dermaßen gewählt, daß die resultierenden Polymere bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen als Haftklebmassen eingesetzt werden können, insbesondere derart, daß die resultierenden Polymere haftklebende Eigenschaften entsprechend des „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989) besitzen.

Zur Erzielung einer bevorzugten Glasübergangstemperatur T_G der Polymere von $T_G \leq 25$ °C werden entsprechend dem vorstehend gesagten die Monomere sehr bevorzugt derart ausgesucht und die mengenmäßige Zusammensetzung der Monomermischung vorteilhaft derart gewählt, daß sich nach der **Fox**-Gleichung (G1) (vgl. T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) der gewünschte T_G -Wert für das Polymer ergibt.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (G1)$$

Hierin repräsentiert n die Laufzahl über die eingesetzten Monomere, w_n den Massenanteil des jeweiligen Monomers n (Gew.-%) und $T_{G,n}$ die jeweilige Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus den jeweiligen Monomeren n in K.

Zur Herstellung der Poly(meth)acrylathafklebmassen werden vorteilhaft konventionelle radikalische Polymerisationen durchgeführt. Für die radikalisch verlaufenden Polymerisationen werden bevorzugt Initiatorsysteme eingesetzt, die zusätzlich weitere radikalische Initiatoren zur Polymerisation enthalten, insbesondere thermisch zerfallende radikalbildende Azo- oder Peroxo-Initiatoren. Prinzipiell eignen sich jedoch alle für Acrylate dem Fachmann geläufigen, üblichen Initiatoren. Die Produktion von C-zentrierten Radikalen ist im Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E 19a, S. 60 - 147 beschrieben. Diese Methoden werden in bevorzugter Weise in Analogie angewendet.

Beispiele für Radikalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen, als einige nicht ausschließliche Beispiele für typische Radikalinitiatoren seien hier genannt Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-t-butylperoxid, Azodiisosaurebutyronitril, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Diisopropylpercarbonat, t-Butylperoktoat, Benzpinacol. In einer sehr bevorzugten Auslegung wird als radikalischer Initiator 1,1'-Azo-bis-(cyclohexancarbonsäurenitril) (Vazo 88™ der Fa. DuPont) oder Azodisobutyronitril (AIBN) verwendet.

Die thermisch-leitfähigen Materialien können den Monomeren vor der Polymerisation und/oder nach Beendigung der Polymerisation beigemischt werden.

Die mittleren Molekulargewichte M_w der bei der radikalischen Polymerisation entstehenden Haftklebmassen werden sehr bevorzugt derart gewählt, daß sie in einem Bereich von 200.000 bis 4.000.000 g/mol liegen; speziell für die weitere Verwendung als thermisch-leitfähiger Schmelzhaftkleber mit anisotropem Verhalten werden Haftklebmassen mit mittleren Molekulargewichten M_w von 400.000 bis 1.400.000 g/mol hergestellt. Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes erfolgt über Größenausschlußchromatographie (GPC) oder Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-MS).

- Die Polymerisation kann in Substanz, in Gegenwart eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel, in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser durchgeführt werden. Es wird dabei angestrebt, die verwendete Lösungsmittelmenge so gering wie möglich zu halten. Geeignete organische Lösungsmittel
- 5 sind reine Alkane (z.B. Hexan, Heptan, Octan, Isooctan), aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Benzol, Toluol, Xylol), Ester (z.B. Essigsäureethylester, Essigsäurepropyl-, -butyl- oder -hexylester), halogenierte Kohlenwasserstoffe (z.B. Chlorbenzol), Alkanole (z.B. Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Ethylenglycolmonomethylether) und Ether (z.B. Diethylether, Dibutylether) oder Gemische davon. Die wäßrigen Polymerisationsreaktionen
- 10 können mit einem mit Wasser mischbaren oder hydrophilen Colösungsmittel versetzt werden, um zu gewährleisten, daß das Reaktionsgemisch während des Monomerumsatzes in Form einer homogenen Phase vorliegt. Vorteilhaft verwendbare Colösungsmittel für die vorliegende Erfindung werden gewählt aus der folgenden Gruppe, bestehend aus aliphatischen Alkoholen, Glycolen, Ethern, Glycolethern, Pyrrolidinen, N-Alkylpyrrolidino-
- 15 nen, N-Alkylpyrrolidonen, Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Amiden, Carbonsäuren und Salzen davon, Estern, Organosulfiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Alkoholderivaten, Hydroxyetherderivaten, Aminoalkoholen, Ketonen und dergleichen, sowie Derivaten und Gemischen davon.
- 20 Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 2 und 72 Stunden. Je höher die Reaktionstemperatur gewählt werden kann, das heißt, je höher die thermische Stabilität des Reaktionsgemisches ist, desto geringer kann die Reaktionsdauer gewählt werden.
- Zur Initiierung der Polymerisation ist für die thermisch zerfallenden Initiatoren der Eintrag von Wärme essentiell. Die Polymerisation kann für die thermisch zerfallenden Initiatoren durch Erwärmen auf 50 bis 160 °C, je nach Initiatortyp, initiiert werden.
- 30 Für die Herstellung kann es auch von Vorteil sein, die Acrylathafklebmassen in Substanz zu polymerisieren. Hier eignet sich insbesondere die Präpolymerisationstechnik einzusetzen. Die Polymerisation wird mit UV-Licht initiiert, aber nur zu einem geringen Umsatz ca. 10 - 30 % geführt. Anschließend kann dieser Polymersirup z.B. in Folien eingeschweisst werden (im einfachsten Fall Eiswürfel) und dann in Wasser zu hohem Umsatz durchpolymerisiert werden. Diese Pellets lassen sich dann als Acrylatschmelzkleber
- 35 einsetzen, wobei für den Aufschmelzvorgang besonders bevorzugt Folienmaterialien

eingesetzt werden, die mit dem Polyacrylat kompatibel sind. Auch für diese Präparationsmethode lassen sich die thermisch-leitfähigen Materialzusätze vor oder nach der Polymerisation zusetzen.

5 Ein anderes vorteilhaftes Herstellungsverfahren für die Poly(meth)acrylathaftklebmassen ist die anionische Polymerisation. Hier werden als Reaktionsmedium bevorzugt inerte Lösungsmittel verwendet, wie z.B. aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, oder auch aromatische Kohlenwasserstoffe.

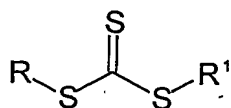
10 Das lebende Polymer wird in diesem Fall im allgemeinen durch die Struktur $P_L(A)-Me$ repräsentiert, wobei Me ein Metall der Gruppe I, wie z.B. Lithium, Natrium oder Kalium, und $P_L(A)$ ein wachsender Polymerblock aus den Monomeren A ist. Die Molmasse des herzustellenden Polymers wird durch das Verhältnis von Initiatorkonzentration zu Monomerkonzentration kontrolliert. Als geeignete Polymerisationsinitiatoren eignen sich z. B.

15 n-Propyllithium, n-Butyllithium, sec-Butyllithium, 2-Naphthyllithium, Cyclohexyllithium oder Octyllithium, wobei diese Aufzählung nicht den Anspruch auf Vollständigkeit besitzt. Ferner sind Initiatoren auf Basis von Samarium-Komplexen zur Polymerisation von Acrylaten bekannt (Macromolecules, 1995, 28, 7886) und hier einsetzbar.

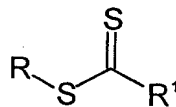
20 Weiterhin lassen sich auch difunktionelle Initiatoren einsetzen, wie beispielsweise 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiobutan oder 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithioisobutan. Coinitiatoren lassen sich ebenfalls einsetzen. Geeignete Coinitiatoren sind unter anderem Lithiumhalogenide, Alkalimetallalkoxide oder Alkylaluminium-Verbindungen. In einer sehr bevorzugten Version sind die Liganden und Coinitiatoren so gewählt, daß Acrylatmonomere, wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, direkt polymerisiert werden können und nicht im Polymer durch eine Umesterung mit dem entsprechenden Alkohol generiert werden müssen.

Zur Herstellung von Polyacrylathaftklebmassen mit einer engen Molekulargewichtsverteilung eignen sich auch kontrollierte radikalische Polymerisationsmethoden. Zur Polymerisation wird dann bevorzugt ein Kontrollreagenz der allgemeinen Formel eingesetzt:

30



(I)



(II)

worin R und R¹ unabhängig voneinander gewählt oder gleich sind

- verzweigte und unverzweigte C₁- bis C₁₈-Alkylreste; C₃- bis C₁₈-Alkenylreste; C₃- bis C₁₈-Alkynylreste;
- C₁- bis C₁₈-Alkoxylreste
- durch zumindest eine OH-Gruppe oder ein Halogenatom oder einen Silylether substituierte C₁- bis C₁₈-Alkylreste; C₃- bis C₁₈-Alkenylreste; C₃- bis C₁₈-Alkynylreste;
- C₂-C₁₈-Hetero-Alkylreste mit mindestens einem O-Atom und/oder einer NR*-Gruppe in der Kohlenstoffkette, wobei R* ein beliebiger (insbesondere organischer) Rest sein kann,
- mit zumindest einer Estergruppe, Aminogruppe, Carbonatgruppe, Cyanogruppe, Isocyanogruppe und/oder Epoxidgruppe und/oder mit Schwefel substituierte C₁-C₁₈-Alkylreste, C₃-C₁₈-Alkenylreste, C₃-C₁₈-Alkynylreste;
- C₃-C₁₂-Cycloalkylreste
- C₆-C₁₈- Aryl- oder Benzylreste
- Wasserstoff

darstellen.

Kontrollreagenzien des Typs (I) bestehen bevorzugt aus folgenden weiter eingeschränkten Verbindungen:

Halogenatome sind hierbei bevorzugt F, Cl, Br oder I, mehr bevorzugt Cl und Br. Als Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylreste in den verschiedenen Substituenten eignen sich hervorragend sowohl lineare als auch verzweigte Ketten.

Beispiele für Alkylreste, welche 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, 2-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, t-Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl.

Beispiele für Alkenylreste mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-2,4-Pentadienyl, 3-Methyl-2-butenyl, n-2-Octenyl, n-2-Dodecenyl, Isododecenyl und Oleyl.

Beispiele für Alkynyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, n-2-Octinyl und n-2-Octadecinyl.

Beispiele für Hydroxy-substituierte Alkylreste sind Hydroxypropyl, Hydroxybutyl oder Hydroxyhexyl.

- 5 Beispiele für Halogen-substituierte Alkylreste sind Dichlorobutyl, Monobromobutyl oder Trichlorohexyl.

Ein geeigneter C₂-C₁₈-Hetero-Alkylrest mit mindestens einem O-Atom in der Kohlenstoffkette ist beispielsweise -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃.

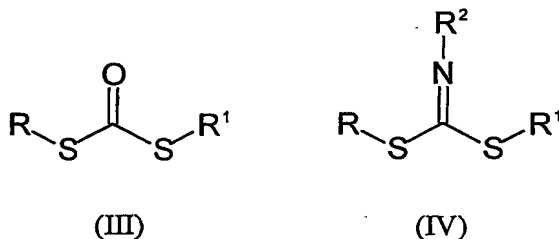
- 10 Als C₃-C₁₂-Cycloalkylreste dienen beispielsweise Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Trimethylcyclohexyl.

Als C₆-C₁₈-Arylreste dienen beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Benzyl, 4-tert.-Butylbenzyl- oder weitere substituierte Phenyl, wie z.B. Ethyl, Toluol, Xylol, Mesitylen, Isopropylbenzol, Dichlorobenzol oder Bromtoluol.

- 15 Die vorstehenden Auflistungen dienen nur als Beispiele für die jeweiligen Verbindungsgruppen und besitzen keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Weiterhin sind auch Verbindungen der folgenden Typen als Kontrollreagenzien einsetzbar

20



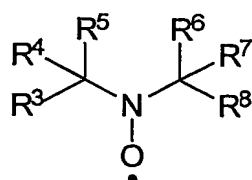
wobei R² ebenfalls unabhängig von R und R¹ aus der oben aufgeführten Gruppe für diese Reste gewählt werden kann.

30

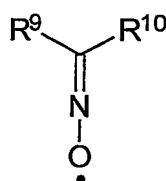
Beim konventionellen 'RAFT-Prozeß' wird zumeist nur bis zu geringen Umsätzen polymerisiert (WO 98/01478 A1), um möglichst enge Molekulargewichtsverteilungen zu realisieren. Durch die geringen Umsätze lassen sich diese Polymere aber nicht als Haftklebmassen und insbesondere nicht als Schmelzhaftkleber einsetzen, da der hohe Anteil an

Restmonomeren die klebtechnischen Eigenschaften negativ beeinflusst, die Restmonomere im Aufkonzentrationsprozeß das Lösemittelrecyclat verunreinigen und die entsprechenden Selbstklebebänder ein sehr hohes Ausgasungsverhalten zeigen würden. Um diesen Nachteil niedriger Umsätze zu umgehen, wird in einer besonders bevorzugten Vorgehensweise die Polymerisation mehrfach initiiert.

Als weitere kontrollierte radikalische Polymerisationsmethode können Nitroxid-gesteuerte Polymerisationen durchgeführt werden. Zur Radikalstabilisierung werden in günstiger Vorgehensweise Nitroxide des Typs (Va) oder (Vb) eingesetzt:



(Va)



(Vb)

wobei R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

- i) Halogenide, wie z.B. Chlor, Brom oder Iod
- ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sein können,
- iii) Ester $-\text{COOR}^{11}$, Alkoxide $-\text{OR}^{12}$ und/oder Phosphonate $-\text{PO}(\text{OR}^{13})_2$,
wobei R^{11} , R^{12} oder R^{13} für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

Verbindungen der (Va) oder (Vb) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein (vorrangig in dem Sinne, daß zumindest einer der oben genannten Reste eine derartige Polymerkette darstellt) und somit zum Aufbau von Polyacrylathafklebmassen genutzt werden.

Mehr bevorzugt werden kontrollierte Regler für die Polymerisation von Verbindungen des Typs:

- 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxyl (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL,
2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxylimine-PROXYL,

3-Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL

- 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO,
- 5 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6,-Tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy
- N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-(2-naphtyl)-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- 10 • N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid
- Di-t-Butylnitroxid
- Diphenylnitroxid
- t-Butyl-t-amyl Nitroxid

15

Eine Reihe weiterer Polymerisationsmethoden, nach denen die Haftklebmassen in alternativer Vorgehensweise hergestellt werden können, lassen sich aus dem Stand der Technik wählen:

US 4,581,429 A offenbart ein kontrolliert radikalisches Polymerisationsverfahren, das als

20 Initiator eine Verbindung der Formel $R'R''N-O-Y$ anwendet, worin Y eine freie radikalische Spezies ist, die ungesättigte Monomere polymerisieren kann. Die Reaktionen weisen aber im allgemeinen geringe Umsätze auf. Besonders problematisch ist die Polymerisation von Acrylaten, die nur zu sehr geringen Ausbeuten und Molmassen abläuft. WO 98/13392 A1 beschreibt offenkettige Alkoxyaminverbindungen, die ein symmetrisches Substitutionsmuster aufweisen. EP 735 052 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Elastomere mit engen Molmassenverteilungen. WO 96/24620 A1 beschreibt ein Polymerisationsverfahren, bei dem sehr spezielle Radikalverbindungen wie z. B. phosphorhaltige Nitroxide, die auf Imidazolidin basieren, eingesetzt werden. WO 98/44008 A1 offenbart spezielle Nitroxyle, die auf Morpholinen, Piperazinonen und Piperazindionen basieren. DE 199 49 352 A1 beschreibt heterozyklische Alkoxyamine als

30 Regulatoren in kontrolliert radikalischen Polymerisationen. Entsprechende Weiterentwicklungen der Alkoxyamine bzw. der korrespondierenden freien Nitroxide verbessern die Effizienz zur Herstellung von Polyacrylaten (Hawker, Beitrag zur Hauptversammlung

der American Chemical Society, Frühjahr 1997; Husemann, Beitrag zum IUPAC World-Polymer Meeting 1998, Gold Coast).

Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode läßt sich in vorteilhafter Weise zur
5 Synthese der Polyacrylathafklebmassen die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) einsetzen, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Ag- oder Au-Komplexe (EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1) eingesetzt werden. Die unter-
10 schiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Schriften US 5,945,491 A, US 5,854,364 A und US 5,789,487 A beschrieben.

Orientierung, Beschichtungsverfahren, Ausrüstung des Trägermaterials mit der thermisch-leitfähigen Haftklebmasse

15 Zur Herstellung von orientierten Haftklebmassen werden die oben beschriebenen Polymere bevorzugt als Hotmelt-Systeme (also aus der Schmelze) beschichtet. Für das Herstellungsverfahren kann es daher erforderlich sein, das Lösemittel von der Haftklebmasse zu entfernen. Hier können im Prinzip alle dem Fachmann bekannten Verfahren
20 eingesetzt werden. Ein sehr bevorzugtes Verfahren ist die Aufkonzentration über einen Ein- oder Doppelschneckenextruder. Der Doppelschneckenextruder kann gleich- oder gegenläufig betrieben werden. Das Lösemittel oder Wasser wird bevorzugt über mehrere Vakuumstufen abdestilliert. Zudem wird je nach Destillationstemperatur des Lösemittels gegengeheizt. Die Restlösemittelanteile betragen bevorzugt < 1 %, mehr bevorzugt < 0,5
25 % und sehr bevorzugt < 0,2 %. Der Hotmelt wird aus der Schmelze weiterverarbeitet.

Die Orientierung innerhalb der Haftklebmasse wird während des Beschichtens durch das Beschichtungsverfahren erzeugt. Zur Beschichtung als Hotmelt und somit auch zur Orientierung können unterschiedliche Beschichtungsverfahren herangezogen werden. In
30 einer Ausführung werden die thermisch-leitfähigen Haftklebmassen über ein Walzenbeschichtungsverfahren beschichtet und die Orientierung über Recken erzeugt. Unterschiedliche Walzenbeschichtungsverfahren sind im „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989) beschrieben. In einer weiteren Ausführung wird die Orientierung durch Beschichtung über eine
35 Schmelzdüse erreicht. Hier kann zwischen dem Kontakt und dem Kontaktlosen Verfah-

ren unterschieden werden. Die Orientierung der thermisch-leitfähigen Haftklebemasse kann hier zum einen durch das Düsendesign innerhalb der Beschichtungsdüse erzeugt werden oder wiederum durch einen Reckprozess nach dem Düsenaustritt. Die Orientierung ist frei einstellbar. Das Reckverhältnis kann z.B. durch die Breite des Düsenpaltes
5 gesteuert werden. Eine Reckung tritt immer dann auf, wenn die Schichtdicke des Haftklebefilms auf dem zu beschichtenden Trägermaterial geringer ist als die Breite des Düsenpaltes .

10 In einem weiteren bevorzugten Verfahren wird die Orientierung durch die Extrusionsbeschichtung erzielt. Die Extrusionsbeschichtung wird bevorzugt mit einer Extrusionsdüse vorgenommen. Die verwendeten Extrusionsdüsen können vorteilhaft aus einer der drei folgenden Kategorien stammen: T-Düse, Fischeschwanz-Düse und Bügel-Düse. Die einzelnen Typen unterscheiden sich durch die Gestalt ihres Fließkanals. Durch die Form der Extrusionsdüse kann ebenfalls eine Orientierung innerhalb des Schmelzhaftklebers
15 erzeugt werden. Weiterhin kann hier - in Analogie zur Schmelzdüsenbeschichtung - ebenfalls eine Orientierung nach dem Düsenaustritt durch Reckung des Haftklebebandfilmes erzielt werden.

20 Zur Herstellung von orientierten Acrylathaftklebemassen wird besonders bevorzugt mit einer Bügeldüse auf einen Träger beschichtet, und zwar derart, daß durch eine Relativbewegung von Düse zu Träger eine Polymerschicht auf dem Träger entsteht.

Die Zeitdauer zwischen der Beschichtung und der Vernetzung ist in günstiger Weise gering. In einer bevorzugten Vorgehensweise wird nach weniger als 60 Minuten vernetzt, in einer mehr bevorzugten Vorgehensweise nach weniger 3 Minuten, in einer äußerst
25 bevorzugten Vorgehensweise im in-line Verfahren nach weniger als 5 Sekunden.

Bei dem mit thermisch-leitfähigen Haftklebemasse ausgerüsteten Trägermaterial kann es sich um ein ein- oder doppelseitiges Klebeband handeln.

30 In einer Ausführung werden Transfer-Tapes hergestellt. Als Trägermaterial eignen sich z.B. alle silikonisierten oder fluorierten Folien mit einer Releasewirkung. Als Folienmaterialien seien hier nur beispielhaft BOPP, MOPP, PET, PVC , PUR, PE, PE/EVA, EPDM, PP und PE genannt. Weiterhin lassen sich für Transfertapes auch Trennpapiere (Glas-sine Papiere, Kraft Papiere, polyolefinisch beschichtete Papiere) einsetzen.

35 Für den Fall, dass das Trägermaterial in der Haftklebemasse verbleibt (z.B. in Form einer Trägerfolie), wird bevorzugt ein Trägermaterial eingesetzt, welches ebenfalls eine hohe

thermische Leitfähigkeit besitzt. Auch für diesen Fall lassen sich Folien einsetzen, die z.B. Bornitril, Aluminiumoxid oder Siliciumnitril enthalten. Es können aber auch Metallfolien eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Folien bestehen aus Aluminium, Kupfer, Edelstahl, Metalllegierungen, etc.). Als Trägerfolie eignen sich aber auch Polysilikone.

5

Die besten Orientierungs-Effekte werden durch das Ablegen auf einer kalten Oberfläche erzielt. Daher sollte das Trägermaterial durch eine Walze während der Beschichtung direkt gekühlt werden. Die Kühlung der Walze kann durch einen Flüssigkeitsfilm/Kontaktfilm von außen oder von innen oder durch ein kühlendes Gas erfolgen. Das kühlende Gas kann ebenfalls dazu eingesetzt werden, um die aus der Beschichtungs-

10

düse austretende Haftklebmasse abzukühlen. In einer bevorzugten Vorgehensweise wird die Walze mit einem Kontaktmedium benetzt, welches sich dann zwischen der Walze und dem Trägermaterial befindet. Bevorzugte Ausführungsformen für die Umsetzung einer solchen Technik werden weiter unten beschrieben.

15

Für dieses Verfahren kann sowohl eine Schmelzdüse als auch eine Extrusionsdüse eingesetzt werden. In einer sehr bevorzugten Vorgehensweise wird die Walze auf Raumtemperatur, in einer äußerst bevorzugten Vorgehensweise auf Temperaturen unterhalb 10 °C abgekühlt. Die Walze sollte mit rotieren.

20

In einer weiteren Vorgehensweise dieses Herstellverfahrens wird die Walze zudem zur Vernetzung der orientierten Haftklebmasse genutzt.

Zur UV-Vernetzung wird mittels kurzwelliger ultravioletter Bestrahlung in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 400 nm, je nach verwendetem UV-Photoinitiator, bestrahlt, insbesondere unter Verwendung von Quecksilber-Hochdruck- oder -Mitteldruck-Lampen bei einer Leistung von 80 bis 240 W/cm. Die Bestrahlungsintensität wird der jeweiligen Quantenausbeute des UV-Photoinitiators, dem einzustellenden Vernetzungsgrad und dem Maßes der Orientierung angepaßt.

25

30

Weiterhin ist es möglich, die thermoleitfähige und orientierte Haftklebmasse mit Elektronenstrahlen zu vernetzen. Typische Bestrahlungsvorrichtungen, die zum Einsatz kommen können, sind Linearkathodensysteme, Scannersysteme bzw. Segmentkathodensysteme, sofern es sich um Elektronenstrahlbeschleuniger handelt. Eine ausführliche Beschreibung des Stands der Technik und die wichtigsten Verfahrensparameter findet

35

man bei Skelhorne, Electron Beam Processing, in Chemistry and Technology of UV and EB formulation for Coatings, Inks and Paints, Vol. 1, 1991, SITA, London. Die typischen Beschleunigungsspannungen liegen im Bereich zwischen 50 kV und 500 kV, vorzugsweise 80 kV und 300 kV. Die angewandten Streudosen bewegen sich zwischen 5 bis 150 kGy, insbesondere zwischen 20 und 100 kGy.

Es können auch beide Vernetzungsverfahren angewendet werden oder andere Verfahren, die hochenergetische Bestrahlung ermöglichen.

In einem weiteren bevorzugten Herstellverfahren werden die thermoleitfähigen und orientierten Haftklebmassen auf eine mit einem Kontaktmedium versehene Walze beschichtet. Durch das Kontaktmedium kann wiederum die Haftklebmasse sehr schnell abgekühlt werden. Vorteilhaft wird dann später auf das Trägermaterial kaschiert.

Weiterhin kann als Kontaktmedium auch ein Material verwendet werden, welches in der Lage ist, einen Kontakt zwischen der Haftklebmasse und der Walzenoberfläche herzustellen, insbesondere ein Material, welches die Hohlräume zwischen Trägermaterial und Walzenoberfläche (beispielsweise Unebenheiten in der Walzenoberfläche, Blasen) ausfüllt. Zur Umsetzung dieser Technik wird eine rotierende Kühlwalze mit einem Kontaktmedium beschichtet. Als Kontaktmedium wird in einer bevorzugten Vorgehensweise eine Flüssigkeit gewählt, wie z.B. Wasser.

Für Wasser als Kontaktmedium bieten sich als Zusätze beispielsweise Alkylalkohole wie Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol an, ohne sich durch diese Beispiele in der Auswahl der Alkohole einschränken zu wollen. Weiterhin sehr vorteilhaft sind insbesondere länger-kettige Alkohole, Polyglykole, Ketone, Amine, Carboxylate, Sulfonate und dergleichen. Viele dieser Verbindungen senken die Oberflächenspannung oder erhöhen die Leitfähigkeit.

Eine Absenkung der Oberflächenspannung kann auch durch den Zusatz geringer Mengen an nichtionischen und/oder anionischen und/oder kationischen Tensiden zu dem Kontaktmedium erreicht werden. Im einfachsten Fall lassen sich hierzu kommerzielle Spülmittel oder Seifenlösungen verwenden, bevorzugt in einer Konzentration von einigen g/l in Wasser als Kontaktmedium. Besonders geeignet sind spezielle Tenside, welche auch bei geringer Konzentration eingesetzt werden können. Hierfür seien beispielsweise Sulfoniumtenside (z.B. β -Di(hydroxyalkyl)sulfoniumsalz), weiterhin beispielsweise ethoxylierte Nonylphenylsulfonsäureammoniumsalze oder Blockcopolymere, insbesondere Diblöcke. Hier sei insbesondere verwiesen auf den Stand der Technik unter „surfactants“

in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim 2000.

Als Kontaktmedien können die vorgenannten Flüssigkeiten auch ohne den Zusatz von Wasser jeweils für sich oder in Kombination miteinander eingesetzt werden.

Zur Verbesserung der Eigenschaften des Kontaktmediums (beispielsweise zur Erhöhung der Scherresistenz, Verringerung der Übertragung von Tensiden oder dergleichen auf die Lineroberfläche und damit verbesserte Reinigungsmöglichkeiten des Endproduktes) können dem Kontaktmedium und/oder den eingesetzten Zusatzstoffen weiterhin vorteilhaft Salze, Gele und ähnliche viskositätssteigernde Additive zugesetzt werden.

Des weiteren kann die Walze makroskopisch glatt oder eine gering strukturierte Oberfläche aufweisen. Es hat sich bewährt, wenn sie eine Oberflächenstruktur besitzt, insbesondere eine Aufrauhung der Oberfläche. Die Benetzung durch das Kontaktmedium kann dadurch verbessert werden.

Besonders gut läuft das Beschichtungsverfahren ab, wenn die Walze temperierbar ist, bevorzugt in einem Bereich von -30°C bis 200°C , ganz besonders bevorzugt von 5°C bis 25°C .

Das Kontaktmedium wird bevorzugt auf die Walze aufgetragen werden. Dabei kann eine zweite Walze, welche das Kontaktmedium aufnimmt, zum kontinuierlichen Benetzen der Beschichtungswalze verwendet werden. Es ist aber auch möglich, daß es berührungslos aufgebracht wird, zum Beispiel durch Aufsprühen.

Für die Variante des Herstellverfahrens, indem die Walze gleichzeitig zur Verwendung z.B. mit Elektronenstrahlen eingesetzt wird, wird gewöhnlich eine geerdete Metallwalze, die die auftreffenden Elektronen und die dabei entstehende Röntgenstrahlung absorbiert eingesetzt.

Zur Verhinderung der Korrosion ist die Walze gewöhnlich mit einer Schutzschicht überzogen. Diese wird bevorzugt so ausgewählt, daß sie von dem Kontaktmedium gut benetzt wird. Im allgemeinen ist die Oberfläche leitfähig. Es kann aber auch günstiger sein, sie mit einer oder mehreren Schichten aus isolierendem oder halbleitendem Material zu beschichten.

Für den Fall einer Flüssigkeit als Kontaktmedium kann man in hervorragender Weise vorgehen, wenn eine zweite Walze, vorteilhaft mit einer benetzbaren oder saugfähigen

Oberfläche, durch ein Bad mit dem Kontaktmedium läuft, dabei mit dem Kontaktmedium benetzt oder getränkt wird und durch Berührung mit der Walze einen Film dieses Kontaktmediums aufträgt bzw. aufstreicht.

- 5 In einer bevorzugten Vorgehensweise wird die Haftklebmasse direkt auf der mit dem Kontaktmedium versehenen Walze beschichtet und vernetzt. Hierfür können wiederum die beschriebenen Methoden und Anlagen zur UV-Vernetzung und ES-Vernetzung eingesetzt werden. Nach der Vernetzung wird dann die thermoleitfähige und orientierte Haftklebmasse auf ein Trägermaterial übertragen. Es können die bereits zitierten Trägermaterialien eingesetzt werden .
- 10

- Die Ausprägung der Orientierung innerhalb der thermoleitfähigen Haftklebmassen ist vom Beschichtungsverfahren abhängig. Die Orientierung kann z.B. durch die Düsen- und Beschichtungstemperatur sowie durch das Molekulargewicht des Polymers gesteuert werden.
- 15

- Der Grad der Orientierung ist durch die Düsenpaltbreite frei einstellbar. Je dicker der Haftklebmassenfilm ist, der aus der Beschichtungsdüse herausgedrückt wird, desto stärker kann die Klebmasse auf einen dünneren Haftklebmassenfilm auf dem Trägermaterial gereckt werden. Dieser Reckungsvorgang kann neben der frei einstellbaren Düsenbreite auch durch die Bahngeschwindigkeit des abnehmenden Trägermaterials frei eingestellt werden.
- 20

- Die Messung der Orientierung der Klebmasse kann mit einem Polarimeter, mit Infrarot-Dichroismus oder mit Röntgenstreuung erfolgen. Es ist bekannt, daß die Orientierung in Acrylathaftklebmassen im unvernetzten Zustand in vielen Fällen lediglich einige Tage erhalten bleibt. Das System relaxiert in der Ruhe- oder Lagerungszeit und verliert seine Vorzugsrichtung. Durch die Vernetzung nach der Beschichtung kann dieser Effekt bedeutend verstärkt werden. Die Relaxierung der orientierten Polymerketten konvergiert gegen Null, und die orientierten Haftklebmassen können ohne Verlust ihrer Vorzugsrichtung über einen sehr großen Zeitraum gelagert werden.
- 30

- In einer bevorzugten Methode wird das Maß der Orientierung durch die Messung des Rückschrumpfes im freien Film (s. Test B) ermittelt.
- 35

Neben den beschriebenen Verfahren kann die Orientierung auch nach der Beschichtung erzeugt werden. Hier wird dann bevorzugt ein dehnbares Trägermaterial eingesetzt, wobei dann die Haftklebmasse bei Ausdehnung mit gereckt wird. Für diesen Fall lassen
5 sich auch konventionell aus Lösung oder Wasser beschichtete Haftklebmassen einsetzen. In einer bevorzugten Vorgehensweise wird dann diese gereckte Haftklebmasse wiederum mit actinischer Strahlung vernetzt.

Verwendung

10 Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der thermoleitfähigen und orientierten Haftklebmassen zur Verklebung von Bauteilen in der Elektrik- und Elektronikindustrie. Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Haftklebebander zur Verklebung von Kühlaggregaten auf heißen elektrischen oder elektronischen Bauteilen eingesetzt.

15 Durch das Rückstellvermögen der Haftklebmasse wird in einer Vorzugsrichtung nach der Verklebung das Herauslaufen der Haftklebmasse am Rand verhindert oder minimiert. Dieser Prozess wird durch die Temperatureinwirkung des elektrischen/elektronischen Bauteils noch beschleunigt. Weiterhin werden die thermoleitfähigen Partikel innerhalb der Haftklebmasse durch die Verstreckung ebenfalls orientiert und in
20 einer Vorzugsrichtung auseinandergezogen. Durch diesen Vorgang wird die thermische Leitfähigkeit in der Orientierungsrichtung herabgesetzt, so dass die Haftklebmassen und somit auch die korrespondierenden Haftklebebander im allgemeinen eine anisotrope thermische Leitfähigkeit aufweisen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besitzt das erfinderische Haftklebeband keine elektrische Leitfähigkeit.

Beispiele

Die Erfindung wird im folgenden durch Beispiele und Experimente näher erläutert.

5

Zur Untersuchung der Proben wurden folgende Testmethoden angewendet:

Gelpermeationschromatographie GPC (Test A)

Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes M_w und der Polydispersität PD erfolgte über die Gelpermeationschromatographie. Als Eluent wurde THF mit 0,1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgte bei 25 °C. Als Vorsäule wurde PSS-SDV, 5 μ , 10^3 Å, ID 8,0 mm x 50 mm verwendet. Zur Auftrennung wurden die Säulen PSS-SDV, 5 μ , 10^3 sowie 10^5 und 10^6 mit jeweils ID 8,0 mm x 300 mm eingesetzt. Die Probenkonzentration betrug 4 g/l, die Durchflußmenge 1,0 ml pro Minute. Es wurde gegen PMMA-Standards gemessen.

10
15

Messung des Rückschrumpfes (Test B)

Parallel zur Beschichtungsrichtung des Hotmelts wurden Streifen von mindestens 30 mm Breite und 20 cm Länge geschnitten. Bei Masseaufträgen bei 100 g/m² wurden je 4 Streifen übereinander laminiert, bei 50 g/m² 8 Streifen übereinander laminiert, um vergleichbare Schichtdicken zu erhalten. Der derart erhaltene Körper wurde dann auf exakt 20 mm Breite geschnitten und an den jeweiligen Enden in einem Abstand von 15 cm mit Papierstreifen überklebt. Der auf diese Weise präparierte Prüfkörper wurde dann bei RT vertikal aufgehängt und die Änderung der Länge über die Zeit verfolgt, bis keine weitere Schrumpfung der Probe mehr festgestellt werden konnte. Die um den Endwert reduzierte Ausgangslänge wurde dann bezogen auf die Ausgangslänge als Rückschrumpf in Prozent angegeben.

20

Für die Messung der Orientierung nach längerer Zeit wurden die beschichteten und orientierten Haftklebmassen über einen längeren Zeitraum als Lappenmuster gelagert und anschließend analysiert.

30

Messung der Wärmeleitfähigkeit (Test C)

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit erfolgte über das Kupferblockverfahren. Zwischen zwei Kupferblöcken wird das zu prüfende Haftklebeband aufgeklebt. Es werden zwei

35

Temperaturen in Abstand von 5 und 15 mm von der Oberfläche gemessen und auf die Oberflächentemperatur extrapoliert. Als Thermosensoren wurde Ni-CrNi Thermoelemente verwendet. Die Meßapparatur ist in PVC eingeschlossen, um Strahlungsverluste zu vermeiden. Die Einkopplung der Wärme erfolgt durch ein elektrisches Heizelement. 5 Gekühlt wird die Meßeinrichtung mit einem Wasserkühler aus Kupfer. Die Meßkörper (Haftklebebander) besitzen eine Dimension von 25 mm x 25 mm. Es wurde jeweils der reine Haftklebebandfilm ohne Träger vermessen.

Berechnet wurde die Wärmeleitfähigkeit unter der Voraussetzung, dass die Wärmestromdichte in beiden Blöcken gleich ist und die Wärmestromdichte der Haftklebeschicht ebenfalls identisch ist. 10

$$q_{Cu} = q_{HK}$$

q_{Cu} = Wärmestromdichte in den Kupferblöcken

15 q_{HK} = Wärmestromdichte der Haftklebmasse

Ersetzt man in diese Gleichung die Wärmestromdichten durch den Ansatz, der die Wärmeleitung in einer ebenen Wand beschreibt, so folgt:

20
$$\lambda_{Cu} \cdot (T_1 - T_2) / s = \lambda_{HK} \cdot (T_U - T_O) / s_{Pr}$$

λ_{Cu} = Leitfähigkeit von Kupfer

λ_{HK} = Leitfähigkeit der Haftklebmasse

s = Abstand der Meßpunkte 1 und 2

s_{Pr} = Schichtdicke der Probe

T_1, T_2 = Temperaturen an den Meßpunkten 1 und 2

T_U, T_O = Oberflächentemperaturen des oberen und unteren Blockes

Aus dieser Gleichung kann nach Umformen die Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden:

30
$$\lambda_{HK} = \lambda_{Cu} \cdot s_{Pr} (T_1 - T_2) / s \cdot (T_U - T_O)$$

Die Wärmeleitfähigkeit von Kupfer betrug : $\lambda_{Cu} = 372 \text{ W/mK}$

180° Klebkrafttest (Test D)

Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyester oder silikonisiertem Trennpapier ge-coateten Acrylathafklebemasse wurde auf Stahlplatten aufgebracht. Es wurde – je nach Richtung und Reckung – Längs oder Quermuster auf der Stahlplatte verklebt. Der Haft-
5 klebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 30 mm/min und im 180° Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahlplatten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol ge-waschen. Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Mes-sungen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen
10 durchgeführt.

Verwendete thermisch-Leitfähige Materialien:

15 Aluminiumoxid Hohlkugeln:

50 µm Hohlkugeln aus Aluminiumoxid mit einer thermischen Leitfähigkeit von 0.27 W/mk und einem spezifischen Wärmewiderstand von $6 \cdot 10^{13} \Omega \text{cm}$

Graphit:

20 Es wurde Graphit KS 6 mit einer mittleren Korngröße von 6µm untersucht. Die mittlere thermische Leitfähigkeit des Materials betrug 155 W/mK

Herstellung der Proben

Polymer 1

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 200 L-Reaktor wurde mit 2400 g Acrylsäure, 64 kg 2-Ethylhexylacrylat, 6,4 kg N-Isopropylacrylamid und 53,3 kg Ace-
ton/Isopropanol (95:5) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rüh-
30 ren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 40 g 2,2'-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 40 g AIBN hinzugegeben. Nach 5 h und 10 h wurde mit jeweils 15 kg Aceton/Isopropanol (95:5) verdünnt. Nach 6 und 8 h wurden jeweils 100 g Dicyclohexyl-
35 peroxydicarbonat (Perkadox 16®, Fa. Akzo Nobel) gelöst in jeweils 800 g Aceton hinzu-

gegeben. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach Test A ergab ein $M_w = 814.000$ g/mol bei einer Polydispersität $M_w/M_n = 5,2$.

5 Polymer 2

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 200 L-Reaktor wurde mit 1200 g Acrylsäure, 74 kg 2-Ethylhexylacrylat, 4,8 kg N-Isopropylacrylamid und 53,3 kg Aceton/Isopropanol (95:5) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 40 g 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 40 g AIBN hinzugegeben. Nach 5 h und 10 h wurde mit jeweils 15 kg Aceton/Isopropanol (95:5) verdünnt. Nach 6 und 8 h wurden jeweils 100 g Dicyclohexylperoxydicarbonat (Perkadox 16®, Fa. Akzo Nobel) gelöst in jeweils 800 g Aceton hinzugegeben. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach Test A ergab ein $M_w = 801.000$ g/mol bei einer Polydispersität $M_w/M_n = 5,7$.

20 **Beispiel 1:**

Polymer 1 wurde mit 5 Gew.-% Graphit KS 6 bezogen auf den Polymeranteil abgemischt.

Beispiel 2:

Polymer 1 wurde mit 10 Gew.-% KS 6 bezogen auf den Polymeranteil abgemischt.

Beispiel 3:

Polymer 2 wurde mit 20 Gew.-% Aluminiumoxid Hohlkugeln bezogen auf den Polymeranteil abgemischt.

30 **Beispiel 4:**

Polymer 2 wurde mit 10 Gew.-% KS 6 bezogen auf den Polymeranteil abgemischt.

i) Musterherstellung zur Bestimmung des Rückschrumpfes

Die Haftklebemassen in Lösung wurden an einem Bersdorff Aufkonzentrationsextruder mit einem Durchsatz von ca. 40 kg/h bei einer Temperatur von ca. 115 °C aufkonzentriert. Der Restlösemittelanteil belief sich nach der Aufkonzentration auf kleiner 0,5 Gew.-%. Dann wurde durch eine Bügel-Extrusionsdüse mit einem Düsenspalt von 300 µm und einer Beschichtungsbreite von 33 cm bei einer bestimmten Beschichtungstemperatur (Massetemperatur) mit einer Bahngeschwindigkeit von 10 m/min auf eine mit 1,5 g/m² Silikonbeschichtete (Polydimethylsiloxan) 12 µm PET-Folie beschichtet. Bei einem Masseauftrag von 100 g/m² (ca. 100 µm dicke Haftklebeschicht) wurde ein Reckverhältnis von 3:1, bei einem Masseauftrag von 50 g/m² (ca. 50 µm dicke Haftklebemassenschicht) wurde ein Reckverhältnis von 6:1 eingestellt.

Die silikonisierte PET-Folie wird über eine auf 5 °C abgekühlte und mitrotierende Stahlwalze geführt. Beim Auflagepunkt des Haftklebefilms auf die PET-Folie wird somit der Haftklebemassenfilm sofort heruntergekühlt. Der Masseauftrag betrug 50 oder 100 g/m². Im In-line Verfahren wird dann nach einer Bahnstrecke von ca. 5 m das Haftklebeband mit Elektronenstrahlen vernetzt.

Für die Elektronenbestrahlung erfolgte die Vernetzung mit einem Gerät der Fa. Electron Crosslinking AB, Halmstad, Schweden. Das beschichtete Haftklebeband wurde dabei über eine standardmäßig vorhandene Kühlwalze unter dem Lenard-Fenster des Beschleunigers hindurch geführt. Dabei wurde in der Bestrahlungszone der Luftsauerstoff durch Spülen mit reinem Stickstoff verdrängt. Die Bahngeschwindigkeit betrug jeweils 10 m/min. Es wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchstrahlt.

Zur Bestimmung des Rückschrumpfes wurde der Test B durchgeführt.

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wurde der Test C durchgeführt. Die Klebkraft wurde nach Test D ermittelt.

Resultate

In einem ersten Schritt wurden 2 Polymere mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von ca. 800.000 g/mol hergestellt. Mit diesen Haftklebemassen wurden erfinderischen Beispiele 1 – 4 hergestellt. Als thermische leitfähige Materialien wurden zum einen Graphit und zum anderen Aluminium-Hohlkugeln gewählt.

In einer ersten Untersuchung wurde der Grad der Orientierung der einzelnen Haftklebmassen ermittelt. Daher wurde im folgenden nach Testmethode B der Rückschrumpf im freien Film bestimmt. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

5

Tabelle 1. Übersicht ermittelte Rückschrumpfwerte im freien Film (Test B).

Beispiel	Rückschrumpf im freien Film (Test B)
1	70 %
2	72 %
3	66 %
4	68 %

Alle Beispiele in Tabelle 1 weisen ein ausgeprägtes Rückstellvermögen aus. Eine weitere Voraussetzung für die erfinderischen Haftklebmassen ist die thermische Leitfähigkeit.

10 Daher wurden im folgenden nach Testmethode C die Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Beispiele bestimmt. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Übersicht der ermittelten Wärmeleitfähigkeiten nach Test C

Beispiel	Wärmeleitfähigkeit (Test C) in [W/mK]
1	0.1094
2	0.1603
3	0.0733
4	0.1645
Polymer 1	0.0524
Polymer 2	0.0547

15 Alle Wärmeleitfähigkeiten wurden mit einer Schichtdicke von 50 μm ermittelt. Die Wärmeleitfähigkeiten der Basispolymere 1 und 2 wurde ebenfalls noch mit einbezogen. Der Tabelle 2 kann entnommen werden, dass die erfinderischen Beispiele eine gute Wärmeleitfähigkeit besitzen und diese in allen Fällen durch oberhalb der Basispolymere 1 und 2 liegt. Durch den Zusatz der thermisch leitfähigen Materialien lässt sich die Wärmeleitfähigkeit variieren.

20 Zur Überprüfung der klebtechnischen Eigenschaften wurde zusätzlich die Klebkraft auf Stahl ermittelt. Auch für diese Messungen betrug die Schichtdicke der Haftklebmasse 50 μm . Die gemessenen Werte sind in Tabelle 3 aufgelistet:

Tabelle 3: Übersicht der ermittelten Klebkräfte nach Test D

Beispiel	Klebkraft auf Stahl (Test D) in [N/cm]
1	3.0
2	2.7
3	2.5
4	2.6

Die in Tabelle 3 aufgezeigten Werte verdeutlichen, dass die Beispiele 1 – 4 haftklebrige Eigenschaften aufweisen. Durch die Mengen des Zusatzes lässt sich ebenfalls die Klebkraft steuern. Durch hohe Anteile des Füllmaterials sinkt die Klebkraft ab.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Haftklebeartikels, welcher wenigstens eine Schicht aus einer thermisch leitfähigen Haftklebemasse aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Beschichtungsverfahren durch Dehnen, Recken oder Stauchen eine wenigstens bezüglich einer Eigenschaft anisotrope Schicht aus der thermisch leitfähigen Haftklebemasse erzeugt wird, die in wenigstens einer Richtung längs der Schichtebene einen Rückschumpf von mindestens 3 % bezüglich der Längenausdehnung der Schicht, gemessen am freien Haftklebemassen-Film, besitzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsverfahren ein Heißschmelz-Walzenbeschichtungsverfahren, ein Schmelzdüsenbeschichtungsverfahren oder ein Extrusions-Beschichtungsverfahren ist.

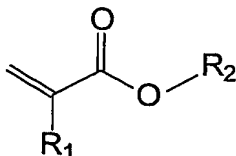
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsverfahren ein herkömmliches Beschichtungsverfahren mit anschließendem Dehnen oder Recken auf einem dehnbaren Träger ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die thermisch leitfähige Haftklebemasse ein- oder doppelseitig auf einen blatt- oder bandförmigen Träger beschichtet wird.

Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger ein Transfer-Band, ein Releaseliner oder ein thermisch leitendes Trägermaterial ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Haftklebemasse eine solche auf Polyacrylat- und/oder Polymethacrylatbasis eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftklebemasse zu mindestens 50 Gew.-% auf zumindest einem acrylischen Monomer aus der Gruppe der Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel basiert:



wobei $R_1 = H$ oder CH_3 ist und der Rest $R_2 = H$ oder CH_3 ist oder gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 2 - 30 Kohlenstoffatomen und das mittlere Molekulargewicht M_w der Haftklebmasse mindestens 200.000 g/mol beträgt.

- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftklebmasse Vernetzer zugesetzt sind, insbesondere bi- oder multifunktionelle Acrylate und/oder Methacrylate, bi- oder multifunktionelle Isocyanate oder bi- oder multifunktionelle Epoxide.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftklebmasse unmittelbar nach oder während der Heißschmelz-Beschichtung vernetzt wird, vorzugsweise photochemisch.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftklebmasse thermisch leitfähige Materialien beigelegt sind, insbesondere metallische oder keramische Materialien, Graphit, Aluminium, Aluminiumoxid, Aluminiumnitrid, Titandioxid, Titanborid, Siliziumnitrid, Carbonitrid oder Bornitrid, vorzugsweise in Pulverform.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die thermisch leitfähigen Materialien in einem Anteil von 5 bis 200 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 6 und 50 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Haftklebmasse beigelegt werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Leitfähigkeit der Haftklebmasse mindestens 0,05 W/mK beträgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Leitfähigkeit anisotrop ist und längs einer in der Haftklebeschicht liegenden Ebene geringer ist als quer zur Schichtebene, wobei sie in Richtung quer zur Schichtebene mindestens 0,06 W/mK beträgt.
- 30 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftklebmasse weitere Stoffe oder Additive, wie Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel,
- 35

Beschleuniger und/oder Füllstoffe enthält.

14. Haftklebeartikel, insbesondere für die Verklebung zweier elektrischer Teile, erhältlich mit einer Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14.

5

15. Haftklebeartikel nach Anspruch 15 in Form eines Stanzlings.

Zusammenfassung

- 5 In einem Verfahren zur Herstellung eines Haftklebeartikels wird eine thermisch leitfähige acrylathaltige Haftklebemasse innerhalb eines Hotmelt-Beschichtungsverfahrens so unter Dehnen oder Recken auf einen Träger beschichtet, dass eine anisotrope thermisch leitfähige Schicht mit einem Rückschumpf von mindestens 3 % gemessen am freien Haftklebemassen-Film erzeugt wird.